BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

GUSTAV HENSELING

AUS PEINE IN HANNOVER.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Dem Andenken

seines kürzlich verstorbenen

Vaters und seiner Mutter

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0129

Die ersten Kenntnisse über die Additionsprodukte der stickstoffhaltigen Base „Amarin“ verdanken wir Borodine.[1]) Derselbe hat nämlich bei der Behandlung des Amarin's mit Jodäthyl gefunden, dass nicht, wie zu erwarten war, einfach Jodäthyl sich addirt, sondern neben dieser Addition eine Aethylgruppe ins Molekül unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Amarin nach folgender Gleichung eintritt:

$$2C_{21}H_{18}N_2 + 2C_2H_5J = C_{21}H_{17}(C_2H_5)N_2 . C_2H_5J + C_{21}H_{18}N_2 . HJ.$$

Vor etwa drei Jahren hat bereits K. Elbs[2]) auf Veranlassung von Prof. Claus unter Zugrundelegung der bis dahin über das Amarin bekannten Thatsachen die Arbeiten Borodine's wieder aufgenommen, und durch praktische Darstellungsweisen der Ausgangssubstanzen, sowie durch Untersuchung über das Verhalten des Amarins gegen Halogenalkyle interessante Aufschlüsse bekannt gegeben. Derselbe hat ferner Oxydationsversuche angestellt und gefunden, dass, wenn man Amarin in Eisessig löst und mit viel Chromsäure oxydirt, Benzoësäure entsteht.

Die Fortsetzung der Arbeit in dieser Hinsicht hatte

---

[1]) Siehe Ann. Chem. Pharm. 110, S. 85 d. f.

[2]) Siehe K. Elbs, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1881.

[3]) Siehe Th. Lupp. Inaug.-Dissert. 1882.

Th. Lupp[1]) gleichfalls im hiesigen Laboratorium des Herrn Professor Claus übernommen und constatirt, dass durch Oxydation mit Salpetersäure, Paraoxybenzoësäure, Azobenzoësäure und Nitroderivate gebildet werden.

Mittlerweile hat aber auch E. Fischer[2]) in München das Amarin zum Gegenstand näherer Untersuchungen ausersehen. Durch analytische Resultate war festgestellt, dass sich das Amarin $C_{21}H_{18}N_2$ von dem Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ durch einen Mehrgehalt von zwei H unterscheidet; hieraus zog Fischer den Schluss, dass sich die erste Base durch gemässigte Oxydation in die zweite umwandeln lasse. Es ist ihm in der That solches bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure gelungen. Er fand, dass wenn man eine kalte, schwach essigsaure Lösung von Amarin mit Chromsäure versetzt, ein dichter, gelber Niederschlag des Dichromats, welches in Wasser fast unlöslich ist, gebildet wird. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird dasselbe langsam, aber vollständig in Chromsäure und Amarin gespalten. Löst man dieses Salz in Eisessig und kocht die Lösung einige Zeit, so bilden sich neben Chromoxyd beträchtliche Mengen von Lophin. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Wasser zugleich mit unverändertem, chromsauren Amarin ab, von welchem es leicht getrennt werden kann.

Nach Versuchen von Fischer hat sich ferner ergeben, dass das Lophin durch energische Oxydation leicht und vollständig gespalten wird. Behandelt man nämlich Lophin mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, so zerfällt

[1]) Siehe Th Lupp. Inaug.-Dissert. 1882.
[2]) Siehe Berl. Ber. 13. 1880. S. 707 u. 708.

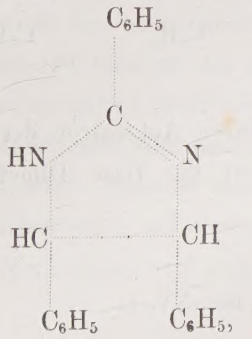
dasselbe glatt in Benzamid und Dibenzamid nach folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{16}N_2 + H_2O + 2\,O = C_6H_5CONH_2 + (C_6H_5CO)_2NH.$$

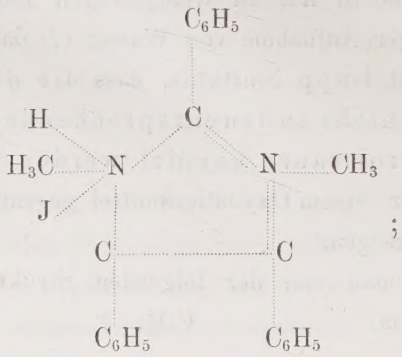
Die Fortführung der Lupp'schen Arbeit über die Oxydationsprodukte des Amarins übernahm Herr C. de Witt, die weitere Untersuchung über die Additionsprodukte wurde mir von Herrn Professor Claus übertragen.

Elbs hatte gefunden, dass, wenn man aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Amarins die Basen durch alkoholische Kalilauge ausscheidet, die entsprechenden halogenwasserstoffsauren Salze dieser Basen nicht identisch mit den ursprünglichen Additionsprodukten sind, ferner dass die zweifach alkylirten Amarine nicht mehr direkt Halogenalkylmoleküle zu addiren vermögen, sondern nur in weingeistigen Lösungen unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser (?) damit reagiren; Endlich hat Lupp constatirt, dass die dialkylirten Amarine nicht zu den entsprechenden Lophinen durch Chromsäure oxydirt werden können, dass sie vielmehr diesem Oxydationsmittel gegenüber sich sehr beständig zeigen.

Geht man von der folgenden Strukturformel des Amarins aus:



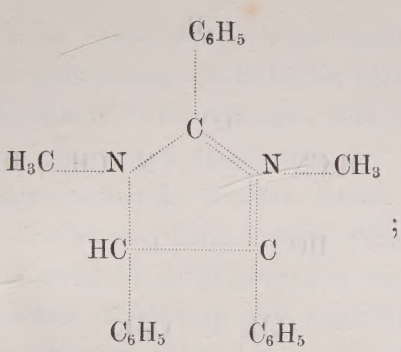
so ist nach den neuesten Mittheilungen von Prof. Claus[1]) wohl die natürlichste Annahme die, dass die Einführung des als substituirt bezeichneten Alkylrestes so vor sich geht, dass zuerst eine Addition von Halogenalkyl an das dreifach mit Kohlenstoff gefundene Stickstoffatom (in dem obigen Schema rechts geschrieben) erfolgt, dass sodann durch die Einwirkung eines zweiten Amarinmoleküles Halogenwasserstoff (Wasserstoff von der benachbarten CH-Gruppe) entzogen wird, und dann die Addition eines zweiten Halogenalkylmoleküles an die (links angedeutet) Amidgruppe stattfindet. Die Formel des Methylamarinmethyljodides z. B. würde sich demnach durch folgendes Schema ausdrücken lassen:



Wird nun durch Aetznatron der Jodwasserstoff entzogen, so resultirt die Base Dimethylamarin von der Strukturformel:

---

[1]) 1882. Berl. Ber. XV. 14.

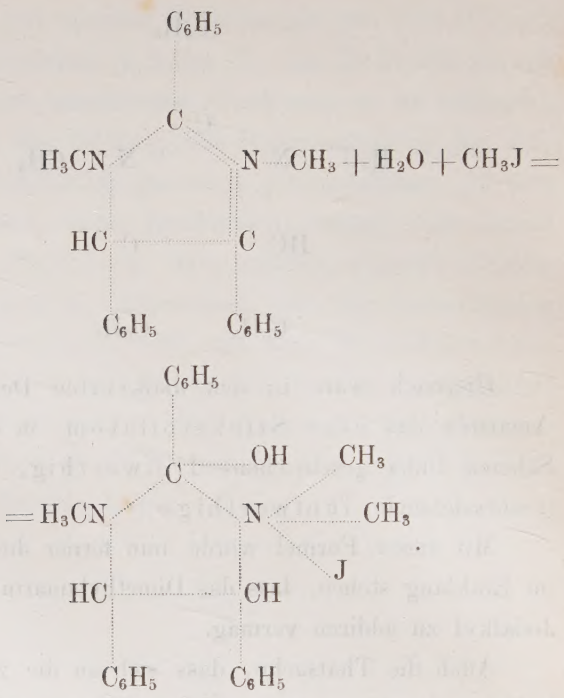


;

Hiernach wäre in den dialkylirten Derivaten des Amarin's das eine Stickstoffatom (in dem obigen Schema links geschrieben) dreiwerthig, das andere (rechtsstehende) fünfwerthig.

Mit dieser Formel würde nun ferner die Thatsache im Einklang stehen, dass das Dimethylamarin nicht mehr Jodalkyl zu addiren vermag.

Auch die Thatsache, dass sich an die zweifach alkylirten Amarine erst, nachdem Wasser aufgenommen, Halogenalkyle addiren lassen, würde in der oben gegebenen Formel der dialkylirten Amarine am einfachsten ihre Erklärung finden, insofern die Wasseraufnahme unter Lösung der beiden doppelten Bindungen zwischen dem fünfwerthigen Stickstoff und den benachbarten Kohlenstoffatomen stattfindet, so dass an das eine Kohlenstoffatom Wasserstoff, an das andere die Hydroxylgruppe tritt, während das vorher fünfwerthige Stickstoffatom nun dreiwerthig wird. Damit würde dasselbe wieder der Addition von Halogenalkylen fähig sein, wie denn die Reaction von Dimethylamarin mit Methyljodid nach folgender Gleichung verlaufen dürfte:



Für die Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin hat Elbs festgestellt, dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + 2\,H_2O =$$
$$C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O + C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O \,.\, CH_3Cl.$$

Die zwei Moleküle Wasser stammen aus dem gewöhnlichen wasserhaltigen Alkohol, der bei der Reaction als Lösungsmittel des Dimethylamarins zur Anwendung kam. Dass von den beiden Sauerstoffatomen je eines in einen der entstehenden Körper eintritt, ist durch die Analyse festgestellt; unmöglich war es natürlich, auf

diesem Wege zu entscheiden, ob sich auch die vier Wasserstoffatome gleichmässig auf die beiden Verbindungen vertheilen: Eingehende Untersuchungen über die beiden Basen müssen zeigen, wie es damit steht.

Bei der Eigenartigkeit der Reaction musste es jedenfalls erwünscht erscheinen, durch genaue Wiederholung der Versuche in grösserem Maasstabe einem jeden, etwa noch möglichen, Zweifel an dem glatten Verlauf der beschriebenen Umsetzung zu begegnen.

Mein Ausgangsmaterial war, gleichwie bei Elbs, künstlicher aus Toluol hergestellter Benzaldehyd; ich führte zunächst nach den von ihm angegebenen Verfahren die Darstellung des Hydrobenzamids aus, zu welchem Zweck ich Benzaldehyd in etwa dem gleichen Volumen Aether löste, drei bis vier Volumina concentrirtes wässriges Ammoniak dazu schüttete und das Gemenge in fest verschlossener Flasche 10—14 Tage bei wechselseitigem Umschütteln, da solches die Reaction beschleunigt, stehen liess. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Flasche mit farblosen Krystallkrusten von Hydrobenzamid erfüllt; die über denselben stehende Flüssigkeit giesst man ab, wäscht die Krystalle mit Wasser und trocknet sie über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Hydrobenzamid ist völlig rein und schmilzt bei 110° C.

Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute etwa 70% vom angewandten Benzaldehyd, d. h. etwa 80—90% der theoretisch sich berechnenden Menge.

Amarin.

Um das Hydrobenzamid in Amarin überzuführen, erhitzt man dasselbe je nach der Quantität des vorhandenen Hydrobenzamids kürzere resp. längere Zeit auf 120—130° C. Es muss jedoch mindestens drei Stunden erhitzt werden, da kürzeres Erhitzen die Ausbeute beeinträchtigt. Ein Steigern der Temperatur über 130° C. hinaus ist nach dem Versuch von Bertagnini[1]) desshalb nicht zulässig, weil das geschmolzene Hydrobenzamid in dem Intervall von 110—140° C. neben Spuren von Ammoniak und Bittermandelöl nur Wasser abgiebt, und hierdurch das Amarin gebildet wird: Steigt die Temperatur aber über die angegebenen Grade, so beginnt unter complicirterer Zersetzung die Lophinbildung.

Die gelblich aussehende Amarin-Schmelze wird alsdann in noch heissem Zustande mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol gemischt, diese Lösung mit concentrirter Salzsäure übersättigt und dann kräftig geschüttelt. Alsbald fällt salzsaures Amarin als körniger Krystallbrei heraus, den man nach eintägigem Stehenlassen in einen Trichter bringt, und nach dem Absaugen der Mutterlauge

[1]) Ann. Chem. Pharm. 88. S. 127.

mit Aether-Alkohol übergiesst, welcher eine den Krystallen anhängende schmierige Substanz löst, die Krystalle des Salzes selbst aber völlig intakt lässt.

Zur Abscheidung der freien Base aus dem salzsauren Salz löst man dieses in etwa dem drei- bis vierfachem Gewichte kochenden Alkohol. Darauf setzt man allmählich unter häufigem Umschütteln festes Aetzkali im Ueberschuss zu und erhitzt so lange, bis die abgeschiedene Masse nicht mehr körnig, sondern als Oel erscheint, und giesst sofort in eine Schale mit Wasser aus, um eine Braun-Färbung, die das Amarin unter dem Einfluss von alkoholischer Natronlauge leicht erleidet, zu vermeiden. Nach dem Verdunsten des Alkohols und dem Erkaltenlassen hat sich das Amarin als gelblich weisser Harzkuchen am Boden der Schale abgeschieden. Die darüber stehende Flüssigkeit giesst man ab, erwärmt den Kuchen wieder mit Wasser und wiederholt dieses so lange, bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt.

Der so erhaltene klebrige und gleichzeitig spröde Harzkuchen, der dann beim Aufbewahren von selbst krystallinisch wird, ist in dieser Form zu jeder Verwendung tauglich, da er nur durch sehr geringe Mengen von Lophin verunreinigt ist.

Ganz reines Amarin erhält man, wenn man ihn aus Aether umkrystallisirt, wobei das Lophin ungelöst zurückbleibt.

Das Amarin krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die so aus Aether erhalten, bei 100° C. schmelzen.

Amarin und Methyljodid.

Eine ätherische Lösung von Amarin wird im molekularen Verhältniss zu letzterem mit Methyljodid vermischt und diese Lösung mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht. Dass eine Einwirkung des Methyljodids stattgefunden, ist schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit an der Veränderung der Lösung kenntlich, indem sich alsbald eine feste Krystallmasse abzuscheiden beginnt. Damit aber die Einwirkung eine vollkommene wird, ist ein Erwärmen von mindestens drei Tagen erforderlich. Nach Ablauf dieser Zeit giesst man die ätherische, nur mehr schwach nach Methyljodid riechende, Flüssigkeit (zur Verwendung bei der nächsten Operation brauchbar) ab. Die Umsetzung von Methyljodid und Amarin geht im Wesentlichen nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_{21}H_{18}N_2 + 2\,CH_3J = C_{21}H_{18}N_2 \,.\, HJ$$
$$+ C_{21}H_{17}(CH_3)N_2CH_3J.$$

Hieraus ergiebt sich, dass neben der Bildung des Methylamarinmethyljodids jodwasserstoffsaures Amarin in gleichem Verhältniss entsteht. Das Gemenge dieser beiden Körper wird in zerriebenem Zustande mit Chloroform in der Kälte übergossen, welches das Methylamarinmethyl-

jodid aufnimmt, während das jodwasserstoffsaure Amarin grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Man saugt die Chloroformlösung ab, lässt das Chloroform an der Luft verdunsten und zieht den zähen, syrupartigen Rückstand unter Umrühren mit kaltem Alkohol aus. Die der Krystallisation überlassene alkoholische Lösung hat in der Regel schon am nächst folgenden Tage eine reichliche Krystallisation des Methylamarinmethyljodids in gut ausgebildeter, dem Chlornatrium ähnlicher Form abgeschieden. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 246° C. (uncorr.)

Dimethylamarin.

Zur Reindarstellung des zwiefach-methylirten Amarins aus dem Jodid verfährt man in genau gleicher Weise, wie bei der Herstellung des Amarins aus dem salzsauren Salze, nur mit dem Unterschiede, dass man den, nach dem Zersetzen mit alkoholischer Kalilösung erhaltenen, Harzkuchen nicht aus Aether, sondern aus Alkohol umkrystallisirt, da das Dimethylamarin in Aether schwer löslich ist.

Bei Anwendung von reinem Methylamarinmethyljodid ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Dimethylamarin ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich, hingegen in Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Aus heisser alkoholischer Lösung schiesst es beim Erkalten in farblosen, prismatischen, optisch zweiaxigen Krystallen von ziemlicher Grösse an.

Diese schmelzen bei 146° C. (uncorr.) und können weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne wahrnehmbare Veränderung zu erleiden.

Ihre alkoholische Lösung reagirt alkalisch.

Nachdem Elbs durch die bisherigen Untersuchungen den Weg zur praktischen Herstellung dialkylirter Amarine gefunden hatte, erschien es ihm als das Nächstliegende, zu bestimmen, wie weit die Möglichkeit, solche Reste in das Amarin-Molekül einzuführen, überhaupt gehe. Hierzu verwendete derselbe Benzylchlorid, weil dieser Körper sich in jeder Hinsicht bewährt hatte. Nach den oben für die Umsetzung von Dimethylamarin mit Benzylchlorid gegebenen Gleichungen müssen ungefähr gleiche Gewichtsmengen der freien Base, sowie des Chlorides entstehen:

$$2\,C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + 2\,H_2O =$$
$$C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O + C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O\,.\,CH_3Cl.$$

Bei der Wiederholung dieser Versuche schien es wünschenswerth, das Mengenverhältniss festzustellen, in welchem die beiden Reactionsprodukte entstehen. Der Versuch bewies, dass in der That etwa gleiche Gewichtsmengen der beiden Produkte erhalten werden.

Dimethylamarin und Benzylchlorid.

Da sich, wie vorhin angedeutet, Alkohol als das geeignetste Lösungsmittel für Dimethylamarin erwiesen hatte, wurde eine solche Lösung mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid zwei bis 3 Tage lang am Rückflusskühler gekocht; die hierdurch schwach sauer gewordene Lösung enthält nachher neben einer geringen Menge salzsauren Dimethylamarins zwei Körper, die dadurch entstanden sind, dass Wasser mit in die Reaction eingetreten, und eine Methylgruppe gewandert ist. Offenbar verläuft die Reaction in zwei Phasen, die in den folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:

$$\text{I.}\quad C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_6H_5CH_2Cl + H_2O = C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O + CH_3Cl.$$

$$\text{II.}\quad C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + CH_3Cl + H_2O = C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O \,.\, CH_3Cl.$$

Der erste der beiden Körper scheidet sich zuerst aus der alkoholischen Lösung beim Concentriren derselben durch freiwilliges Eindunsten ab, so dass er von dem zweiten gleichzeitig mitgebildeten Körper mit Leichtigkeit zu trennen ist. Wie durch die Analyse von Elbs festgestellt ist, repräsentirt der erstere die freie

Base Hydromethylbenzylamarin, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten wird.

Nach Verjagen des Alkohols übergiesst man den klebrigen Rückstand mit kaltem Wasser, wobei das Hydromethylbenzylamarin, durch salzsaures Dimethylamarin nur noch wenig verunreinigt, ungelöst bleibt. Das wässrige Filtrat, das nun den zweiten Körper, das Hydrodimethylamarinmethylchlorid enthält, wird mit Natronlauge verseift, wodurch die Base Hydrotrimethylamarin sogleich als Oel auf der Oberfläche der natronhaltigen Flüssigkeit erscheint.

Beim Abkühlen der Kochflasche, in welcher diese letztere Operation ausgeführt ist, fällt beim Schütteln das Hydrotrimethylamarin in Gestalt weisser Klümpchen, die sich zusammenballen, zu Boden. Man giesst nach dem Absitzenlassen die Natronlauge ab und wäscht mit Wasser so lange aus, bis die abfliessende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt. Vollkommen rein erhält man die Verbindung durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol.

Hydromethylbenzylamarin.

Diese Verbindung besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften, sie schmilzt unzersetzt bei 208° C. (uncorr). In Wasser ist sie gar nicht, in Alkohol und Aether selbst bei Siedetemperatur schwer, hingegen in Chloroform leicht löslich. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt ungefähr 50% des angewandten Dimethylamarins.

Schwefelsaures Hydromethylbenzylamarin.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydromethylbenzylamarin mit reiner Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz in Form von durchsichtigen prismatischen Krystallen ab, die aber mit der Zeit undurchsichtig werden. Diese schmelzen bei 105° C. (uncorr.). Eine Schwefelsäurebestimmung ergab:

Angewandte trockene Substanz: 0,5533 Grm. — Gefunden $BaSO_4$: 0,125 Grm.

$= 3{,}1\%$ S.

Berechnet auf $(C_{29}H_{28}N_2O)_2H_2SO_4$:

$3{,}4\%$ S.

Hydrotrimethylamarin.

Dieser Körper hat ausgesprochenere basische Eigenschaften, als das Hydromethylbenzylamarin. In verdünnter Essigsäure ist er leicht löslich, wie auch in Alkohol, Aether und Chloroform. Am schönsten scheidet er sich aus heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten in grossen, wasserhellen, diamantglänzenden Krystallen ab, die aber nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit alsbald undurchsichtig werden. Die Krystalle schmelzen bei 158° C. (uncorr.) zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit.

Die Analysen der beiden Basen habe ich wiederholt, und zwar mit folgenden Resultaten:

Hydromethylbenzylamarin.

Angewandte Substanz: 0,1792 Grm.

Gefunden CO_2: 0,5401 Grm. = 0,1473 Grm. C = 82,20% C.

Berechnet H_2O: 0,1102 Grm. = 0,0122 Grm. H = 6,78% H.

Berechnet auf: $C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O$.

C_{29} = 248 = 82,8% C.

H_{28} = 28 = 6,6% H.

Hydrotrimethylamarin.

Angewandte Substanz: 0,1637 Grm.

Gefunden CO_2: 0,4816 Grm. = 0,1313 Grm. C = 80,2% C

Berechnet H_2O: 0,1024 Grm. = 0,0113 Grm. H = 7,0% H.

Berechnet auf: $C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$.

C_{24} = 288 = 80,4% C.

H_{26} = 26 = 7,2% H.

Chromsaures Hydrotrimethylamarin.

Es lag in meiner Absicht, da Elbs nur das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz vom Hydrotrimethylamarin dargestellt und untersucht hatte, noch weitere Salze dieser Base herzustellen. Ich versetzte daher eine alkoholische Lösung von Hydrotrimethylamarin mit Schwefelsäure. Das Salz zeigte jedoch trotz längeren Stehenlassens keine Neigung zur Krystallisation, es trocknete vielmehr zu einem klebrigen Syrup ein.

Ich versuchte nun ein chromsaures Salz zu erhalten, mit dessen Darstellung aber ebenfalls Schwierigkeiten verbunden waren. Fügt man nämlich zu einer essigsauren Lösung von Hydrotrimethylamarin saures chromsaures Kali, so erhält man keine Abscheidung; diese gelingt nur, wenn man Chromsäure in kleinen Mengen unter Umschütteln in die Lösung einträgt. Das Salz besitzt die Eigenthümlichkeit, sich zu kleinen Klümpchen zusammenzuballen. In Folge dessen musste sehr lange ausgewaschen werden, um die Chromsäure wegzuschaffen. Da nun das chromsaure Salz in Wasser nicht unlöslich ist, so blieben nur so geringe Mengen zurück, so dass damit keine Analyse ausgeführt werden konnte. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° C. (uncorr.).

Die interessanten, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin entstehenden Producte zeigen, dass mit der Einführung von zwei Alkylresten in das Amarinmolekül scheinbar der Punkt erreicht ist, wo die directe Additionsfähigkeit dieser Base aufhört. In welcher Weise die Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrotrimethylamarin vor sich geht, festzustellen, war nun meine Hauptaufgabe. Es sind a priori drei Möglichkeiten vorhanden, die statthaben könnten:

1. Directe Addition.
2. Ueberhaupt keine Addition.
3. Addition unter nochmaliger Wasseraufnahme.

Hydrotrimethylamarin und Benzylchlorid.

Gleichwie bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin zwei Körper entstehen, so erhält man auch bei diesem Versuch wieder zwei verschiedene Producte, die leicht von einander zu trennen sind, da sich der eine derselben direct in alkoholischer Lösung abscheidet, der zweite sich mit Wasser aus der zur Trockne verdunsteten alkoholischen Lösung ausziehen lässt.

Was die Ausführung des Versuches betrifft, so wurde dieselbe in gleicher Weise, wie beim Dimethylamarin beschrieben, bewerkstelligt. Damit aber die Reaction schneller und leichter vor sich geht, wurde eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung verwendet. Schon nach dreistündigem Erwärmen unter dem Rückflusskühler traten

Krystallabscheidungen ein: Ein Beweis, dass Einwirkung stattgefunden.

Um jedoch sicher zu sein, dass das Benzylchlorid genügende Wirkung ausgeübt, unterbrach ich das Kochen erst nach zwei Tagen. Der Inhalt des Kölbchens wurde dann noch heiss in eine Krystallisirschale ausgeschüttet. Nach kurzem Stehenlassen hatte sich in der Lösung ein chlorfreier Körper abgeschieden, der seinem Aeussern nach zu urtheilen, Nichts mit dem schön krystallisirenden Hydrotrimethylamarin gemein hat. Aus der zur Trockne verdampften alkoholischen Lösung zieht, wie vorhin schon angedeutet, kaltes Wasser den in Alkohol leicht löslichen Körper mit Spuren eines salzsauren Salzes aus.

I. Das erhaltene Chlorid und die daraus dargestellte Base: Hydrotetramethylamarin, sowie deren Salze.

Der im letzten Kapitel beschriebene wässrige Auszug wurde in zwei Theilen verarbeitet, um aus der einen Hälfte das Chlorid als solches, aus der anderen die dem Chlorid zu Grunde liegende Base zu gewinnen.

Zur Darstellung des Ersteren dunstete ich die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, und stellte die Masse in diesem Zustande über Schwefelsäure: Nach Verlauf von einigen Tagen hatte sich das Chlorid in Form von concentrisch strahlenförmig-gruppirten Nadeln abgeschieden.

Der zweite Theil des wässrigen Filtrates wurde zur Gewinnung der freien Base mit Natronlauge behandelt: Diese fällt schon, wenn man Natronlauge in der Kälte zusetzt, aus, doch gelingt die Abscheidung derselben besser, wenn man der kochenden Chloridlösung festes Aetznatron hinzufügt. Verfährt man in dieser Weise, so wird die Base in der natronhaltigen Flüssigkeit sofort als Oel sichtbar, das beim Abkühlen und Schütteln der Kochflasche sich zu Klümpchen zusammenballt. Man lässt absitzen, giesst die Natronlauge ab und wäscht mit

Wasser so lange aus, bis die abfliessende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt. Durch Umkrystallisiren der Klümpchen aus Alkohol erhält man die freie Base in grossen, hellen, diamantglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 162° C. (uncorr.), die aber nach dem Herausnehmen aus der alkoholischen Flüssigkeit mit der Zeit undurchsichtig werden.

Die Analysen dieser Base lieferten folgende Resultate:

Elementaranalyse I.

Angewandte Substanz: 0,2932 Grm.

Gefunden CO_2: 0,8585 Grm. = 0,2341 Grm. C. = 79,9% C.

Gefunden H_2O: 0,2040 Grm. = 0,0226 Grm. H = 7,7% H.

II.

Angewandte Substanz: 0,3034 Grm.

Gefunden CO_2: 0,8883 Grm. = 0,2425 Grm. C = 79,9% C.

Gefunden H_2O: 0,2040 Grm. = 0,0226 Grm. H = 7,4% H.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,4325 Grm.

Gefunden: N = 0,0338 = 7,8% N.

Berechnet für

$C_{21}H_{16}(CH_3)_4N_2O$.		$C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$.	
C_{22} = 300	80,6%	C_{24} = 288	80,4%
H_{28} = 28	7,5 „	H_{26} = 26	7,2 „
N_2 = 28	7,5 „	N_2 = 28	7,8 „
O = 16	4,3 „	O = 16	4,5 „

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, lässt sich nach den obigen Analysen nicht entscheiden, ob die Base Hydrotrimethylamarin oder Hydrotetramethylamarin repräsentirt, vielmehr könnte dieser Körper mit der Base Hydrotrimethylamarin identisch sein. Freilich Schmelzpunkt und Krystallform deuten auf eine neue Base hin. Um jedoch mit Bestimmtheit die Verschiedenheit nachzuweisen, resp. die Identität der Base mit dem von Elbs erhaltenen Hydrotrimethylamarin bestätigen zu können, habe ich die Derivate, namentlich das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz näher untersucht; und glaube dabei sicher zu dem Schluss gekommen zu sein, dass die neue Base als Hydrotetramethylamarin anzusprechen ist.

Salzsaures Hydrotetramethylamarin.

Uebersättigt man eine alkoholische Lösung von Hydrotetramethylamarin mit Salzsäure, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten das salzsaure Salz in Körnern, die bei 212° C. (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Die Chlorbestimmung durch Titration mit $AgNO_3$ ausgeführt, ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,2963 Grm.

Gefunden: 0,002556 Grm. $AgCl = 9{,}0\%$ Cl.

Berechnet für

$C_{21}H_{16}(CH_3)_4N_2O \,.\, HCl$ 8,7% Cl.

Platindoppelsalz des salzsauren Hydrotetramethylamarins.

Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Salzes in möglichst concentrirtem Zustande mit Platinchlorid, so

fällt ein schön hellgelbes Platindoppelsalz aus, das in Wasser fast unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. Dasselbe schmilzt unter Aufblähen bei 202° C. (uncorr.)

Krystallwasserbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,2094 Grm.

Verlust nach mehrstündigem Erhitzen auf 115° C. = 0,0128 Grm. = 6,11% H_2O.

Vier Moleküle Krystallwasser würden einem Gewichtsverlust von 6% entsprechen, folglich darf man annehmen, dass das Doppelsalz 4 Mol. Krystallwasser enthält.

Platinbestimmung.

Angewandte wasserfreie Substanz: 0,1966 Grm.

Gefunden: Pt = 0,0344 Grm. = 17,4% Grm.

Berechnet für

$(C_{21}H_{16}(CH_3)_4N_2O \,.\, HCl)_2PtCl_4$ = 17,0% Pt.

Aus diesen Bestimmungen ergeben sich nun so wesentliche Unterschiede, dass sie mit Sicherheit anzunehmen gestatten, dass die durch Verseifen des Chlorides erhaltene Base nicht mehr Hydrotrimethylamin, sondern Hydrotetramethylamarin ist.

Der leichteren Uebersicht wegen stelle ich die erhaltenen Resultate hier neben einander:

Hydrotrimethylamarin:	Hydrotetramethylamarin:
Freie Base: Schmp. 158° C.	Freie Base: Schmp. 162° C.
Salzsaur. Salz.: Schmp. 204° C.	Salzsaur. Salz.: Schmp. 212° C.

Platindoppelsalz:	Platindoppelsalz:
Krystallwasser 2 Mol.	Krystallwasser 4 Mol.
Schmp. 195° C.	Schmp. 202° C.

Hydrotrimethylamarinmethylchlorid.

Durch Ausziehen des Einwirkungsproductes von Benzylchlorid auf Hydrotrimethylamarin mit kaltem Wasser erhält man diese Verbindung, deren Lösung nach dem Eindampfen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmp. des Chlorides liegt bei 156° C. (uncorr.). Die Chlorbestimmung, welche ich durch Titration mit salpetersaurem Silber ausführen wollte, ist in dieser Weise deshalb nicht möglich, weil sich auf Zusatz von neutralem chromsaurem Kali, das als Indicator dienen sollte, eine Abscheidung eines gelben chromsauren Salzes bildet. Es wurde daher die Chlorbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt.

Angewandte Substanz: 0,2089 Grm.

Gefunden: 0,0720 Grm. AgCl = 8,5% Cl.

Berechnet auf

$C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O \cdot CH_3Cl$: 8,6% Cl.

Chromsaures Hydrotetramethylamarin.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des Hydrotrimethylamarinmethylchlorids saures chromsaures Kali, so bekommt man einen schön gelben Niederschlag von chromsaurem Hydrotetramethylamarin. Der Schmelzpunkt dieses chromsauren Salzes liegt bei 204° C. (uncorr.)

Eine Chromoxydbestimmung ergab:
Angewandte Substanz: 0,4486 Grm.
Gefunden: Cr_2O_3 : 0,0752 Grm. = 11,3% Cr.

Es berechnet sich auf die Formel:

$(C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O \,.\, CH_3)_2H_2Cr_2O_7$

10,9% Cr.

Platindoppelsalz des Hydrotrimethylamarinmethylchlorides.

Auf Zusatz von möglichst neutralem Platinchlorid zu der kalten wässrigen Lösung des Chlorides fällt das Doppelsalz in Form eines hochgelben Niederschlages aus. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 230° C. (uncorr.).

Krystallwasserbestimmungen.

I. Angewandte Substanz: 0,4464 Grm.
Verlust nach mehrstündigem Erhitzen auf 115° C. = 0,0062 Grm. = 1,4% H_2O.

II. Angewandte Substanz: 0,4486 Grm.
Verlust nach mehrstündigem Erhitzen auf 115° C. = 0,0079 Grm. = 1,7% H_2O.

Ein Gehalt von einem Molekül Krystallwasser würde einem Gewichtsverlust von 1,5% entsprechen, folglich enthält das Doppelsalz ein Molekül Krystallwasser.

Platinbestimmungen.

I. Angewandte wasserfreie Substanz: 0,4402 Grm.
Gefundenes Pt = 0,0831 Grm. = 18,9% Pt.

II. Angewandte wasserfreie Substanz:
0,4407 Grm.
Gefundenes Pt: 0,0836 Grm. = 18,9% Pt.

Berechnet für
$(C_{21}H_{17}(CH_3)_2N_2O \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ = 17,0% Pt.

Um die Unterschiede zwischen den eben beschriebenen Verbindungen und den ihnen isomeren Salzen des Hydrotetramethylamarins zu markiren, diene folgende Zusammenstellung:

Hydrotrimethylamarinmethylchlorid:
$C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O \cdot CH_3Cl$
Schmp. 156° C.
Platindoppelsalz:
$[C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$
Schmp. 230° C.
Krystallwasser: 1 Mol.

Salzsaures Hydrotetramethylamarin:
$C_{21}H_{16}(CH_3)_4N_2O \cdot HCl$
Schmp. 212° C.
Platindoppelsalz:
$[C_{21}H_{16}(CH_3)_4N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$
Schmp. 202° C.
Krystallwasser: 4 Mol.

II. Die direct erhaltene Base:

Hydrodimethylbenzylamarin.

Dieser Körper, welcher sich bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrotrimethylamarin in alkoholischer Lösung direct abscheidet, besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Da derselbe fast in sämmtlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, so ist seine Reindarstellung mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft; es gelingt dieselbe am besten, wenn man ihn andauernd mit einer grossen Menge Alkohol kocht, aus welcher Lösung er dann in der reinsten Form krystallisirt. In Wasser ist er völlig unlöslich. Bei 205° C. (uncorr.) schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit.

Die Ausbeute an diesem Körper beträgt etwa 50% des angewandten Hydrotrimethylamarins.

Die Untersuchungen des Hydrodimethylbenzylamarins ergaben folgende analytische Resultate:

I. Elementaranalyse.

Angewandte Substanz: 0,2213 Grm.

Gefunden CO_2: 0,6589 Grm. = 0,1797 Grm. C = 81,2% C.

Gefunden H_2O: 0,1450 Grm. = 0,016 Grm. H = 7,3% H.

II.

Angewandte Substanz: 0,2570 Grm.

Gefunden CO_2: 0,7664 Grm. = 0,2090 Grm. C = 81,3% C.

Gefunden H_2O: 0,1773 Grm. = 0,0197 Grm. H = 7,6% H.

Sticktoffbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,1782 Grm.

Gefunden N: 0,011 Grm. = 6,1% N.

Diese analytischen Ergebnisse beweisen, dass ein Körper entstanden ist, der eine völlig andere Zusammensetzung hat, als die freie Base Hydrotrimethylamarin. (Die zu 100% fehlenden 5% können nur dem Sauerstoff zukommen.)

Es ist nun zu entscheiden, ob bei der stattgehabten Einwirkung von Neuem wieder Wasser mit in Reaction getreten ist, oder ob sich einfach ein Benzylrest für Methyl eingeschoben hat. Daher hier die Nebeneinanderstellung der Zusammensetzungen derjenigen Verbindungen, um die es sich handeln kann.

Berechnet für $C_{21}H_{17}(CH_3)_2(C_7H_7)N_2O$:

C_{30} = 360 = 82,9% C.
H_{30} = 30 = 6,9% H.
N_2 = 28 = 6,4% N.
O = 16 = 3,7% O.

$C_{21}H_{17}(CH_3)_2(C_7H_7)N_2O + H_2O$:

$C_{30} = 260 = 80{,}9\%$ C.
$H_{32} = 29 = 6{,}6\%$ H.
$N_2 = 28 = 6{,}4\%$ N.
$O_2 = 32 = 7{,}1\%$ O.

$C_{21}H_{17}(CH_3)\ (C_7H_7)_2N_2O$:

$C_{36} = 432 = 84{,}7\%$ C.
$H_{34} = 34 = 6{,}6\%$ H.
$N_2 = 28 = 5{,}5\%$ N.
$O = 16 = 3{,}1\%$ O.

Gefunden:

C =	81,2%	81,3%
H =	7,3%	7,6%
N =	6,1%	— %

Hieraus geht hervor, dass weder eine einfache Ersetzung eines Methylrestes durch Benzyl, noch eine Wasseraufnahme zugleich stattgefunden hat, da der Kohlenstoffgehalt für ein Hydrodimethylbenzylamarin zu niedrig, dagegen für eine nochmalige Wasseraufnahme zu hoch gefunden wurde. Nimmt man aber an, dass auf zwei Moleküle der freien Base ein Molekül Wasser eingetreten sei, so würden die Ergebnisse der Analysen stimmen.

Salzsaures Hydrodimethylbenzylamarin.

Erwärmt man Hydrodimethylbenzylamarin mit Alkohol und verdünnter Salzsäure, so löst es sich leicht. Das salzsaure Salz krystallisirt in Körnern, die sich

während der Verdunstung krustenartig zusammenlagern und bei 206° C. (uncorr.) schmelzen.

Platindoppelsalz des salzsauren Hydrodimethylbenzylamarins.

Mit der Darstellung dieses Salzes sind Schwierigkeiten verbunden. Fügt man nämlich zu einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so erhält man keinen Niederschlag, woraus zu schliessen ist, dass das Platindoppelsalz in Alkohol mindestens ebenso löslich ist, als das salzsaure Salz. Nach verschiedenartigen Versuchen gelang es indessen doch, das Doppelsalz in geringer Menge dadurch zu erhalten, dass zu der alkoholischen Lösung Aether zugefügt wurde. Hierdurch scheidet sich das Doppelsalz in feinen, orangegelben Nadeln ab, welche ohne sichtbare Zersetzung bei 170° C. (uncorr.) schmelzen. Die Ausführung einer Platinbestimmung scheiterte an der geringen Ausbeute.

Schwefelsaures Hydrodimethylbenzylamarin.

Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Hydrodimethylbenzylmarin mit Schwefelsäure und durch Eindunsten dieser Lösung erhält man durchsichtige Krystalle von ziemlicher Grösse, die bei 212° C. (uncorr.) schmelzen.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,4115 Grm.

Gefunden $BaSO_4$: 0,105 Grm. = 3,4% S.

Berechnet auf:

$(C_{30}H_{30}N_2O)_2H_2SO_4$ = 3,3% S.

Wenn nun auch durch die im Vorstehenden angeführten Ergebnisse nicht mit absoluter Sicherheit die Zusammensetzung der bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrotrimethylamarin erhaltenen Körper bestimmt ist, so steht jedenfalls Das fest, dass wieder keine einfache Addition des Benzylchlorides zum Hydrotrimethylamarin erfolgt ist.

Es war schliesslich von Interesse, das Verhalten der hydroalkylirten Basen gegen Oxydationsmittel, vor Allem gegen Chromsäure, kennen zu lernen. Nach früheren Untersuchungen haben sich Dimethyl- und Dibenzylamarin als nicht oxydirbare Basen erwiesen, hingegen Monomethyl- und Monobenzylamarin ebenso leicht oxydirbar gezeigt, wie einfaches Amarin.

Der Versuch ergab, dass, wenn man die chromsauren Salze hydroalkylirter Amarine mit Eisessig kocht, ebenfalls leicht Oxydation stattfindet. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung, die im hiesigen Universitäts-Laboratorium bereits in Angriff genommen sind, werden Aufschluss über die entstandenen Oxydationsproducte geben.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise stets ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocent Dr. K. Elbs sage ich für das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit geschenkt hat, meinen besten Dank.

Freiburg i. B., im März 1884.

Gustav Henseling.